

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

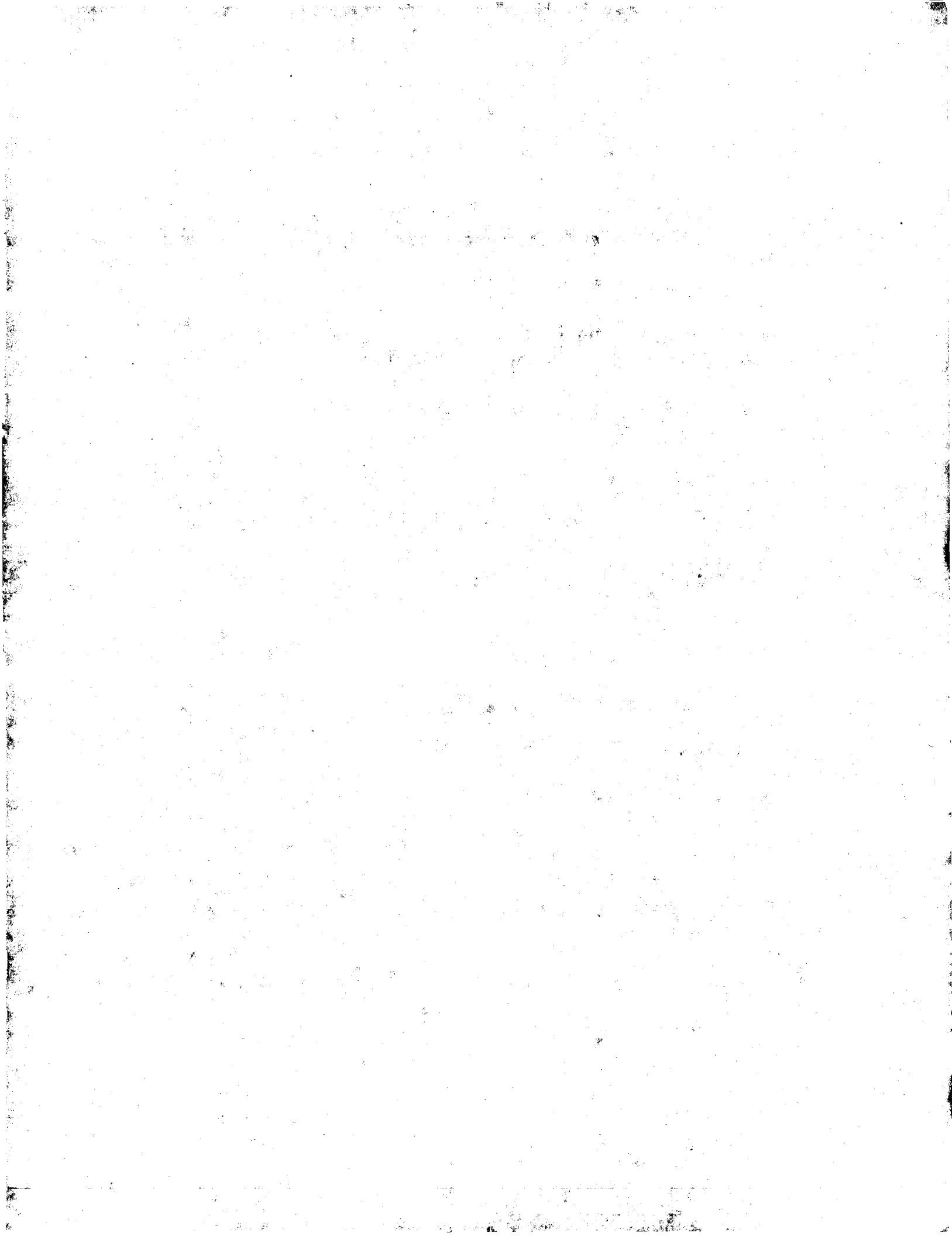
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-175840

(43) 公開日 平成8年(1996)7月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 3/06				
C 0 3 B 20/00				
H 0 1 L 21/22	5 0 1	M		
21/31		F		
21/324		D		

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-331938

(22) 出願日 平成6年(1994)12月9日

(71) 出願人 000190138

信越石英株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目22番2号

(71) 出願人 592256036

ヘラウス・クワルツグラス・ゲーエムベー
ハー

HERAEUS Quarzglas G
mbH

ドイツ連邦共和国、6450 ハナウ、クアルツ
シュトラッセ (番地なし)

(74) 代理人 弁理士 服部 平八

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン半導体素子熱処理治具用石英ガラスおよびその製造方法

(57) 【要約】

【構成】 1200℃における粘度が $10^{12.9}$ dPa・s以上であり、OH基含有量が30 ppm以下、アルミニウム元素含有量が5~30 ppm、鉄元素含有量が0.8 ppm未満であるシリコン半導体素子熱処理治具用石英ガラス、および該石英ガラスを製造するため、5~30 ppmの範囲のアルミニウム元素を含みかつ、0.8 ppm未満の鉄元素を含む天然水晶粉を、 $1.3 \times 10^{-2} \sim 1.3 \times 10^3$ Paの減圧下で、電気加熱手段を用いて加熱溶融しガラス化するシリコン半導体素子熱処理治具用石英ガラスの製造方法。

【効果】 本発明の石英ガラスは耐熱性が高い上に半導体毒の鉄元素による影響が少なく、大型化したシリコンウエハ等の半導体処理用治具材料として好適である。その上、製造方法が従来使用されていた真空電気溶融法が使用でき、低コストで前記石英ガラスを製造できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】1200℃における粘度が $10^{12.9}$ dPa・s以上であり、OH基含有量が30 ppm以下、アルミニウム元素含有量が5～30 ppm、鉄元素含有量が0.8 ppm未満であることを特徴とするシリコン半導体素子熱処理治具用石英ガラス。

【請求項2】5～30 ppmの範囲のアルミニウム元素を含みかつ、0.8 ppm未満の鉄元素を含む天然水晶粉を、 $1.3 \times 10^{-2} \sim 1.3 \times 10^3$ Paの減圧下で、電気加熱手段を用いて加熱溶融しガラス化すること
10 を特徴とするシリコン半導体素子熱処理治具用石英ガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、シリコン半導体素子熱処理治具用石英ガラス、特にウエハポート、炉芯管、枚葉式熱処理炉のウエハ支持具やチャンバー等の石英ガラス治具を製造するための石英ガラスおよびその製造方法
10 に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、石英ガラスは他の耐火材料の材質に比べて高純度であり、しかも溶接による融着が可能である等の理由でシリコン半導体素子の熱処理用治具として用いられてきた。しかしながら、近年、半導体素子の集積度増加やフラッシュメモリ等の極度に不純物を嫌う素子の出現により治具の高純度化が求められるようになり、特に代表的な半導体毒である鉄元素の少ない石英ガラスの開発が熱望されている。しかしながら、天然水晶を溶融して製造する石英ガラスにおいては前記鉄元素濃度を10 ppb以下とすることは困難である。そこで、
30 金属不純物の総量が0.1 ppm未満、特に鉄元素含有量が1 ppb以下の格段に高純度の合成石英ガラスが工業的に製造されるようになったが、アルミニウム元素を含まないことや酸基を多く含むことのために耐熱性の点で劣るものであった。そのため鉄元素を含まず、アルミニウム元素がドーブされた合成石英ガラスも製造されているが、高価であり工業的に有利に用いることができる段階ではない。

【0003】一方、天然水晶を用いた石英ガラスであっても酸水素火炎溶融法で製造した石英ガラスは、電気溶融法で製造した石英ガラスに比べてシリコンウエハに及ぼす害が少ないことがわかっている。しかしながら、酸水素火炎溶融法で製造された石英ガラスは電気溶融法で製造された石英ガラスより耐熱性が劣り、枚葉式熱処理用治具に要求される1200℃で $1 \times 10^{12.9}$ Pa・s
40 ($1 \times 10^{13.9}$ ポイズ)を満たすものではなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】こうした現状に鑑み、本発明者等は、鋭意検討を続けた結果、耐熱性に優れた石英ガラスを得るには電気溶融法による製造が最適であ
50

るとの結論に達し、この電気溶融法による石英ガラスの製造についてさらに研究を行ったところ、従来から知られている真空電気溶融法において、真空度を特定の範囲にするとともに特定の範囲に純化された天然水晶粉を原料とすることで上記問題点が解決できることを見出し、本発明を完成したものである。すなわち、

【0005】本発明は、1200℃における粘度が $10^{12.9}$ dPa・s以上の耐熱性を有し、シリコンウエハに実質的に何等の害を及ぼすことのないシリコン半導体素子熱処理治具用石英ガラスを提供することを目的とする。

【0006】また、本発明は、上記石英ガラスの製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明は、1200℃における粘度が $10^{12.9}$ dPa・s以上、OH基含有量が30 ppm以下、アルミニウム元素含有量が5～30 ppm、鉄元素含有量が0.8 ppm未満であることを特徴とするシリコン半導体素子熱処理治具用石英ガラスおよびその製造方法に係る。
20

【0008】上記本発明の石英ガラスは、OH基濃度が少なく、適度のアルミニウム含有量を有するところから、耐熱性が高く、枚葉式熱処理治具用石英ガラスに要求される1200℃で $1 \times 10^{12.9}$ Pa・s以上の要件を満たすとともに、半導体毒である鉄元素によるシリコンウエハへの悪影響のない石英ガラスである。前記半導体毒のシリコンウエハの熱処理に及ぼす害を定量的にしかも簡便な方法で測定する方法がドイツ特許第4234715号公報に記載されている。同公報によると、石英ガラスをシリコンウエハと接触もしくは近接して設置し、加熱すると、ウエハ中の少数キャリアの拡散長が変化する現象が起こる。前記公報記載の測定方法はこの現象を利用して半導体毒による汚染を測定するものである。

【0009】ところで、従来の電気溶融法で製造された石英ガラスは、鉄元素含有量が現在到達できる最高純度の10 ppbであっても、酸水素火炎溶融法で製造された汎用グレードである鉄元素の含有量が100 ppb程度の石英ガラスに比べてシリコンウエハへの半導体毒の感染が高く、ウエハ中の少数キャリアの拡散長で100倍以上の拡散長低下が起こる。

【0010】前記電気溶融法による石英ガラスの製造において、使用原料を超高純度の天然水晶または高純度の天然水晶を、米国特許第4,983,370号明細書等に記載のようにアルカリ元素と鉄元素をハロゲン化物として除去する純化処理を行って得た、アルミニウム元素含有量が5～30 ppm、鉄元素含有量が0.8 ppm未満の天然水晶を、 $1.3 \times 10^{-2} \sim 1.3 \times 10^3$ Paの減圧下で、電気加熱手段を用いて加熱溶融しガラス化
50 すると1200℃における粘度が $10^{12.9}$ dPa・s以

上であり、OH基含有量が30ppm以下、アルミニウム元素含有量が5～30ppm、鉄元素含有量が0.8ppm未満の石英ガラスが得られる。この石英ガラスを例えば実公昭55-35297号公報記載のように中空インゴットを横型電気炉中で延伸成形手段を用いて石英ガラス管としこれをガラス細工して治具に成形すると、ウエハ中の少数キャリアの拡散長の低下が抑えられた治具、すなわち半導体毒による汚染の少ない石英ガラス治具が得られる。

【0011】上記製造方法において、例えば石英ガラスチューブ用のインゴットを製造するには特開49-90710号公報記載の手段、すなわち回転モールドを用い真空中で原料粉を溶融して中空インゴットを製造する手段を利用すればよい。また石英ガラスブロックを製造するには特開昭56-169137号公報記載の手段で、真空中で原料粉を溶融して中空インゴットを製造する手*

原料粉	不純物量 (ppm)	
	鉄元素含有量	アルミニウム元素含有量
水晶粉A	0.01	8
水晶粉B	0.5	8
水晶粉C	1.2	8
合成石英ガラス粉D	0.5	5

【0015】実施例1

表1の水晶粉A60kgを水冷ジャケットを設けた真空チャンバー内に、黒鉛ヒーターと黒鉛ルツボを設置した電気炉内にチャージした。前記黒鉛ルツボの底部には小さな穴が設けられており、溶融をルツボの上方から開始し下方に進行させる温度分布で溶融を行った。溶融時の圧力は100Paであった。得られた石英ガラスブロックについてOH基含有量、少数キャリア拡散長への影響および1200℃における粘度をそれぞれ測定した。その結果を表2に示す。

【0016】この石英ガラスを用いて縦型炉の炉芯管とウエハポート等の石英ガラス治具一式を試作し、8インチウエハに薄いゲート酸化膜を付ける工程を行った。酸化膜は全て良質な絶縁性を維持し、歩留も良好であった。

【0017】実施例2

水晶粉Bを原料にして実施例1と同様にして石英ガラスブロックを製造した。得られた石英ガラスについて実施例1と同様にOH基含有量、少数キャリア拡散長への影響および1200℃における粘度をそれぞれ測定した。その結果を表2に示す。

【0018】比較例1

水晶粉Aを酸水素炎を用いベルヌイ法で石英ガラス化した。得られた石英ガラスについてOH基含有量、少数

*段を利用する。これら公知の方法で棒や板を製造しガラス細工に利用することができる。

【0012】本発明の石英ガラスは、上述のごとく枚葉式熱処理治具用として使用されるにとどまらず、通常の集積回路製造用にも好適に使用される。

【0013】

【実施例】天然水晶粉を精製し鉄元素およびアルミニウム元素含有量が表1の精製水晶粉A～Cを得た。また、高純度四塩化ケイ素に塩化アルミニウムを混合し、加水分解法によりアルミニウム元素ドーパの合成石英ガラス粉を得た。得られた粉体中の鉄元素およびアルミニウム元素濃度を原子吸光度法で測定した結果を表1に示す。

【0014】

【表1】

キャリア拡散長への影響および1200℃における粘度をそれぞれ測定した。その結果を表2に示す。

【0019】比較例2

半導体工業用石英ガラスの電気溶融法による製造方法として慣用されているモリブデンルツボ中、ほぼ大気圧の80%水素と20%窒素からなる混合雰囲気下で水晶粉Aを電気溶融して石英ガラスを製造した。得られた石英ガラスについてOH基含有量、少数キャリア拡散長への影響および1200℃における粘度をそれぞれ測定した。その結果を表2に示す。

【0020】比較例3

表1の水晶粉Cを用いて実施例1と同様にして石英ガラスを製造した。得られた石英ガラスについてOH基含有量、少数キャリア拡散長への影響および1200℃における粘度をそれぞれ測定した。その結果を表2に示す。

【0021】比較例4

表1の合成シリカガラス粉Dを用いて実施例1と同様に真空電気溶融を行って石英ガラスを得た。得られた石英ガラスについてOH基含有量、少数キャリア拡散長への影響および1200℃における粘度をそれぞれ測定した。その結果を表2に示す。

【0022】

【表2】

例	原料	熔融雰囲気	OH基含有量 (ppm)	少数キャリア 拡散長低下 (μm)	粘度 $\text{dPa}\cdot\text{s}$
実施例1	水晶粉A	真空	25	少ない (200→180)	12×10^{12}
実施例2	水晶粉B	真空	25	少ない (200→160)	12×10^{12}
比較例1	水晶粉A	酸水素火炎	130	少ない (200→150)	4×10^{12}
比較例2	水晶粉A	水素/窒素 (80/20)	5	大 (200→<10)	12×10^{12}
比較例3	水晶粉C	真空	25	大 (200→60)	12×10^{12}
比較例4	合成石英 ガラス粉D	真空	25	少ない (200→150)	5×10^{12}

【0023】表2において、各例の測定値は以下の測定方法による。

・OH基含有量；FT-IRによる赤外吸収スペクトル法による測定。

・少数キャリア拡散長；ドイツ特許第4234715号公報記載の方法による測定。カッコ内に初期拡散長と試験後の拡散長を示した。この場合150 μm 以下に低下するものは実用上不都合であると判断する。

・1200℃の粘度；ビームベンディング法によって1200℃に10時間保持したときの変形量から算出。

【0024】上記表2から明らかなように実施例1、2の石英ガラスは、少数キャリア拡散長劣化が少ない上に、耐熱性が枚葉式熱処理治具に必要とされる粘度を有している。

【0025】一方、酸水素火炎で溶融すると拡散長の劣化はないが粘度が不足し（比較例1）、ほぼ大気圧の雰

囲気で製造する現在最も広く用いられている製法では、高純度原料を使用してもなお拡散長の劣化が大きくて半導体毒の問題が起こる（比較例2）。また、本発明の製造方法を用いても原料中の鉄元素含有量が多いとウエハへの半導体毒の汚染が高い（比較例3）。さらに、原料として合成石英ガラス粉を使用すると鉄元素含有量が少なくなるが、耐熱性が低く枚葉式熱処理治具用材料として利用できるものではなかった（比較例4）。

【0026】

【発明の効果】本発明の石英ガラスは耐熱性が高い上に半導体毒の鉄元素による影響が少なく、大型化したシリコンウエハ等の半導体処理用治具材料として好適である。その上、製造方法が従来使用されていた真空電気溶融法が使用でき、低コストで前記石英ガラスを製造できる。

【手続補正書】

【提出日】平成7年2月10日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】一方、天然水晶を用いた石英ガラスであっても酸水素火炎溶融法で製造した石英ガラスは、電気溶融法で製造した石英ガラスに比べてシリコンウエハに及ぼす害が少ないことがわかっている。しかしながら、酸水素火炎溶融法で製造された石英ガラスは電気溶融法で製造された石英ガラスより耐熱性が劣り、枚葉式熱処理用治具に要求される1200℃で $1 \times 10^{12} \sim 10^{13}$ dPa・s（ $1 \times 10^{13} \sim 10^{14}$ ポイズ）を満たすものではなかった。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】上記本発明の石英ガラスは、OH基濃度が少なく、適度のアルミニウム含有量を有するところから、耐熱性が高く、枚葉式熱処理治具用石英ガラスに要求される1200℃で $1 \times 10^{12} \sim 10^{13}$ dPa・s以上の要件を満たすとともに、半導体毒である鉄元素によるシリコンウエハへの悪影響のない石英ガラスである。前記半導体毒のシリコンウエハの熱処理に及ぼす害を定量的にしかも簡便な方法で測定する方法がドイツ特許第4234715号公報に記載されている。同公報によると、石英ガラスをシリコンウエハと接触もしくは近接し

て設置し、加熱すると、ウエハ中の少数キャリアの拡散長が変化する現象が起こる。前記公報記載の測定方法は

この現象を利用して半導体毒による汚染を測定するものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/68	N T			

(72)発明者 剣持 克彦
福島県郡山市田村町金屋字川久保88 信越
石英株式会社石英技術研究所内

(72)発明者 ディートマ・ヘルマン
ドイツ連邦共和国 63801 クラインオス
トハイムラインハルド・ヘラウス・リング
29 ヘラウス・クラルツグラス・ゲーエ
ムペーハー ベライヒ ハルプライター

